



Naturalesa de la llum. Una breu introducció a la fotoquímica

Josep Font

Universitat Autònoma de Barcelona. Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona

THE NATURE OF LIGHT. A BRIEF INTRODUCTION TO PHOTOCHEMISTRY. – The first lecture of the seminar on Light, Darkness and Living Beings, held in Mataró in March 2015, was devoted to explaining the dual nature of light and the interaction of this electromagnetic radiation with matter, considering mainly the photochemical aspects. This article summarizes the lecture, offering a brief description of the basis of photochemistry and giving some examples of reactions that need light in order to occur. Examples related to biological systems (e.g. plant photosynthesis, vision and vitamin D biosynthesis) and to academic and industrial organic syntheses (e.g. syntheses of pheromones and molecular photoswitches, and light-induced radical chain reactions) are presented.

Introducció

La primera de les conferències del seminari “Llum, foscor i éssers vius” que va tenir lloc a Mataró, va correspondre a una exposició de la naturalesa de la llum i de com l'*Homo sapiens* ha sabut generar i dominar la llum de manera que avui dia depenem tant o més de l'energia fotònica com de la matèria per desenvolupar la nostra vida corrent. Aquest article és un resum escrit de la conferència i consta de tres parts generals: una primera en què es fa una introducció sobre la naturalesa de la llum (els conceptes antics i el coneixement actual); a continuació, una breu descripció de les fonts de llum més emprades; i finalment una introducció molt general de l'ús de la llum en l'acompliment de reaccions químiques en contrapunt a les reaccions que tenen lloc sota els efectes tèrmics. Penso que aquesta exposició bàsica farà més comprensible la resta dels articles d'aquest número de *L'Atzavara*, molt més especialitzats dins del camp de la biologia.

Naturalesa de la llum

Des dels primers moments que l'*Homo sapiens* va prendre realment consciència del món que l'envoltava, va discernir clarament la diferència que hi havia entre el món material que tocava i manipulava i l'intangible que li permetia visualitzar aquesta realitat; intangible (llum) que procedia del Sol i d'altres cossos celestes, però també del foc.

Tant és així que totes les religions deïficaren les fonts de llum (fig. 1): per als egipcis el Sol era el déu Ra, en la mitologia grega Hèlios era el déu del Sol i Prometeu va robar el foc a Zeus i el va donar als homes, mentre que per als romans el déu del foc era Volcà, etc. I els hebreus consideraven que Déu, el primer dia de la creació de l'univers, separà la matèria de la llum: “...i Déu va dir faci's la llum; i hi va haver llum...” (Gèn. 1, 3).

Al llarg dels segles que seguiren a les cultures més antigues, mentre que l'estudi de la composició de la matèria avançava cada cop amb més detall (atomisme de Demòcrit, alquimistes...), la naturalesa de la llum no va ser escrutada fins al segle XVII arran de la construcció dels primers aparells òptics (lents, telescopis, microscopis, etc.).

Dos models o conceptes han coexistit des d'aleshores: la naturalesa corpuscular emesa per Isaac Newton (1675) i la naturalesa ondulatòria basada primer en els estudis de R. Hooke (1672) i Chr. Huygens (1678 i 1690), i molt després pel desenvolupament matemàtic de J.C. Maxwell (1862). Conceptes que avui dia s'han fet unitaris en el sentit que la llum (i en general l'energia radiant) es comporta a la vegada com paquets d'ones electromagnètiques i com corpuscles energètics de massa zero (fotons).

Per a Newton (1678 i 1704 a *Optiks*) la llum estava formada per corpuscles que rebotaven sobre la matèria, explicant així la reflexió i en certa manera la refracció, encara que creia que la llum anava més ràpida en travessar una substància més densa que l'aire.



Figura 1. Representacions al·legòriques deïficients de la llum (Fotos extretes de Wikipedia).

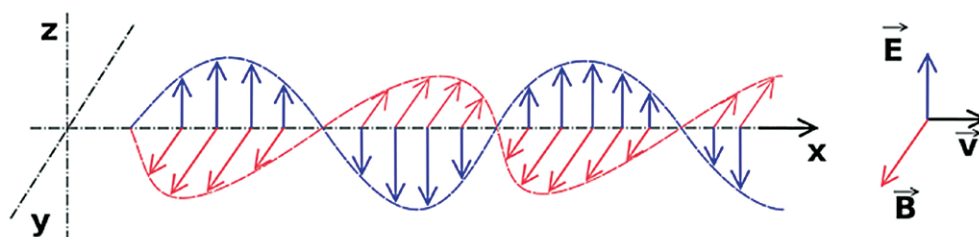


Figura 2. Representació d'una radiació electromagnètica unidireccional (vector $\mathbf{v}$) amb la vibració sinusoidal i perpendicular entre si dels camps elèctric (vector $\mathbf{E}$) i magnètic (vector $\mathbf{B}$).

Aquesta hipòtesi va ser abandonada quan es va descobrir que la difracció de la llum produïa interferències entre dos raigs de llum: la transmissió corpuscular difícilment podia explicar que dos raigs paral·lels de llum, després de passar per dos forats o escletxes espaiades entre si (focus secundaris), donessin zones de llum i ombres en una pantalla allunyada d'aquests focus (Huygens). Va ser James C. Maxwell (1862, 1874) qui va establir les equacions matemàtiques que definien la llum com ones formades per camps electromagnètics perpendiculars entre si que es traslladaven en l'espai buit a velocitats (c) enormes. Velocitat calculada com de $299.796.000 \text{ m seg}^{-1}$ per A.A. Michelson (1927), però frenada quan aquestes ones passaven a través de cossos transparents (refracció). Experiments més recents i precisos han deixat aquesta velocitat en $299.792.458 \text{ m seg}^{-1}$ (és a dir pròxima al número rodó de $300.000 \text{ km.seg}^{-1}$ que normalment es maneja). La figura 2 representa un pla unidireccional de llum en què els camps elèctric ($\mathbf{E}$) i magnètic ($\mathbf{H}$) vibren per-

pendicularment amb una longitud d'ona constant (λ) -espai entre cresta i cresta-.

La figura 3 representa un feix de plans de llum vibrant en totes les direccions de l'eix de transmissió, i un feix de llum polaritzada.

Aquest concepte explicava totes les propietats òptiques conegudes els segles XVIII i XIX de la

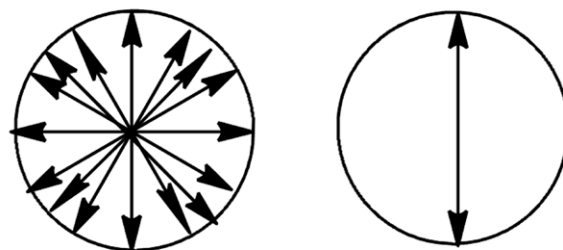


Figura 3. Esquerra: visió frontal d'un vector $\mathbf{E}$ vibrant en totes les direccions de l'espai. Dreta: visió d'una radiació electromagnètica polaritzada (vector $\mathbf{E}$ vibrant en un sol pla).

llum: reflexió, refracció, polarització, difracció (interferències), etc. Però a on més va incidir va ser en les arts tecnològiques ja que hi podia haver una amplíssima varietat de radiacions d'ones electromagnètiques a partir de la longitud d'ona (λ), o si es vol de la freqüència de vibració (ν), sent $\nu=c/\lambda$, i la llum visible –és a dir la radiació que provinent del Sol, de la Lluna, dels estels o del foc, ens permet veure-hi- era una petita part de l'espectre de radiació electromagnètica. L'explotació de la resta de l'espectre va donar lloc a la transmissió sense fils de veu i/o senyals (ràdio, televisió, telefonia mòbil, GPS, radar, etc.), a la generació de noves fonts de calor (raigs infrarojos, microones, etc.), a l'ús d'ones d'alta freqüència (raigs X, raigs γ), etc. Però no explicava l'emissió no lineal de la radiació d'un cos negre sotmès a increments lineals de temperatures, experiments descoberts al final del segle XIX que més aviat es recolzaven en una teoria corpuscular de la llum.

La unificació d'ambdues teories vingué de la mà de Max Planck, d'Ernst Bohr i d'Albert Einstein amb el desenvolupament, entre d'altres, de la teoria atòmica. Segons Planck (1900) la radiació d'un cos negre es podia explicar per l'emissió de llum en forma de quàntums d'energia $h\nu$ sent h una constant universal (constant de Planck), al mateix temps que Einstein (1905) va enunciar els seus treballs teòrics sobre l'efecte fotoelèctric. Més endavant (1913), Bohr publicava la seva teoria planetària sobre l'estructura dels àtoms (un nucli pesant al voltant del qual giren els electrons en òrbites estacionàries). La diferència energètica entre aquestes òrbites seria igual a un dels quàntums energètics, és a dir el salt d'un electró cap a una òrbita superior vindria determinat per l'absorció d'un fotó. I l'emissió de radiació (per exemple llum visible) suposaria la pèrdua d'energia en la "caiguda" d'un electró des d'una òrbita superior a una d'inferior, $(E_a - E_b) = h\nu$. Aquesta hipòtesi fou corroborada abastament per Einstein al explicar l'efecte fotoelèctric o emissió d'electrons quan un raig de llum d'energia adequada incideix en determinats materials, principalment metalls semiconductors (de fet per aquest treball va rebre el Premi Nobel l'any 1921) i després per molts altres autors que desenvoluparen conceptes crucials de la mecànica quàntica com els d'orbital atòmic, orbital molecular, densitat de probabilitat, principi d'exclusió, principi d'indeterminació, etc., amb noms com A. Sommerfeld (1868-1951), E. Schrödinger (1887-1961), M. Born (1882-1970), W. Pauli (1900-1958), W. Heisenberg (1901-1976)... que conclouien amb l'existència dual ona-corpuscle tant de les radiacions electromagnètiques com de les partícules subatòmiques.

La mecànica quàntica ens ensenya que un fotó és un bosó, amb massa en repòs zero, partícula no sotmesa al principi d'exclusió de Pauli, un nombre indeterminat de les quals, per tant, pot ocupar simultàniament un mateix estat quàntic. En contra, els electrons són fermions, amb massa determinada i sotmesos al principi de Pauli.

En resum, el que entenem com llum visible és una petita part de l'ampli espectre de radiació electromagnètica d'energia variable a partir de la freqüència de vibració ($E=h\nu$), que a freqüències baixes (temps elevats d'existència de la "fluctuació" i energies del paquet d'ones o partícula baixes, segons la relació de Heisenberg $\Delta E \cdot \Delta t = h/2\pi$) es comporta més com si fossin ones (ràdio, microones...), mentre que a freqüències altes (temps curts d'existència de la "fluctuació" i energies del paquet d'ones o partícula elevades) es comporta més com partícules, denominades per Gilbert N. Lewis (1926) com fotons (llum ultraviolada, raigs X, raigs γ ...). La llum visible (juntament amb les freqüències frontereres de l'infraroig i de l'ultraviolat) és una radiació en què la dualitat ona-fotó es manifesta amb més extensió. I és aquesta petita part de l'espectre de la radiació electromagnètica la que en interaccionar amb la matèria dona lloc als fenòmens de la fotoquímica, aspecte que forma essencialment el nucli d'aquesta exposició.

Fotoquímica

Des de fa més d'un segle se sap que la llum transforma determinats compostos químics tot provocant fenòmens ben coneguts: la fotografia, la fotosíntesi, la visió, el bronzejat de la pell..., en són exemples clàssics. Existeix una diferència fonamental entre les reaccions químiques que estan governades pels efectes electrònics dels àtoms o molècules en el seu estat fonamental, i que tenen lloc gràcies als xocs entre aquestes partícules per l'acció de la temperatura, i les reaccions fotoquímiques. En aquestes les molècules absorbeixen ("inclouen") directament energia fotònica passant a un estat excitat a partir del qual té lloc la transformació química.

Amb les reaccions fotoquímiques es poden obtenir productes endotèrmics o d'alt contingut energètic (termodinàmicament inestables) impossibles de ser obtinguts sota condicions tèrmiques a causa d'un equilibri químic desfavorable. Paral·lelament, amb les reaccions fotoquímiques també es poden formar productes termodinàmicament estables (de baix contingut energètic) però que són inaccessibles via tèrmica a causa de reaccions secundàries (control cinètic).

En el decurs dels següents apartats explicarem els fonaments de la fotoquímica i exposarem algunes reaccions notables de les molècules orgàniques, tant des del punt industrial com des del punt de vista biològic a causa de la incidència majoritària d'aquestes molècules en la vida.

Interacció de la llum amb les molècules orgàniques

Com s'ha dit un fotó és una partícula de les denominades bosó, partícula que pot coexistir alhora amb moltes de semblants. L'amplitud d'ona (λ)

Taula 1. Equivalència entre les longituds d'ona (λ) d'alguns fotons i el seu contingut energètic per mol de fotons (einstein) (a dalt). Energies d'alguns enllaços químics (per mol) (a baix).

Color de la llum	λ (nm)	kcal mol ⁻¹	ev
Ultraviolat	200	142	6,2
Ultraviolat	300	95	4,1
Violat	400	71,5	3,1
Verd	500	57,2	2,5
Vermell	700	40,8	1,8
Infraroig proper	1000	28,6	1,25

Energies de l'enllaç químic (kcal mol ⁻¹)		
H-H		104
O-O		35
Cl-Cl		58
C-H		99
C-C		84
C-O		85
C=C	142 (62)	
C=O	175	

s'expressa en unitats de longitud (m, cm, nm...) o en freqüències de vibració (v), aquestes amb unitats de seg⁻¹ o Hertz. Les freqüències de vibració són útils per convertir el seu valor en energies macroscòpiques considerant el número d'Avogadro, és a dir una llum, de per exemple, $\lambda=400$ nm, té una freqüència de $\nu=c/\lambda=3\cdot10^9/4\cdot10^{-7}\text{s}^{-1}=750$ THz. L'energia, per mol de fotons, d'aquesta radiació serà de

$$E = h\nu N_A = 6,6 \cdot 10^{-34} \times 7,5 \cdot 10^{14} \times 6,0 \cdot 10^{23} = 297 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1},$$

és a dir uns 300 kJ mol⁻¹ o, si es vol, 72 kcal mol⁻¹.

En general, en el treball fotoquímic ens interessen els fotons de λ entre 200 i 1.000 nm, i això per dues raons fonamentals: i) el contingut energètic d'aquests fotons equival, per mol de fotons (o sia per einstein), aproximadament, a la diferència d'energies existent entre l'últim orbital ocupat i els primers orbitals no ocupats d'una molècula orgànica; amb aquest tipus de llum es poden excitar electrònicament la majoria de les molècules orgàniques, especialment les que tenen orbitals π , és a dir les que tenen nuclis aromàtics, dobles enllaços C=C, C=O, C=N, N=N, etc.; ii) perquè aquest marge de longituds d'ona constitueix la radiació que ens proporcionen les fonts de llum més disponibles: el Sol –després de ser filtrat per l'atmosfera terrestre (ozó, oxigen)–, les làmpades de vapor de mercuri i les làmpades d'incandescència. A la taula 1 es donen les equivalències entre les λ d'alguns fotons i el seu contingut energètic per mol.

Tres processos importants s'han de tenir en compte al considerar una reacció fotoquímica: el procés d'absorció del fotó, l'emissió de llum des dels estats excitats i la seva desactivació en forma d'energia tèrmica o química:

Absorció de llum. La descripció més simple del procés d'absorció consisteix en imaginar la col·lisió d'un fotó amb un electró d'una molècula de manera que aquest és promogut a un orbital d'energia superior no ocupat. L'energia del fotó és

transferida directament a l'electró sempre que la separació energètica entre els dos orbitals (estat fonamental i estat excitat) coincideixi exactament amb l'energia del fotó; és a dir E_1 (estat final) – E_0 (estat fonamental) = $h\nu$, per tant amb completa selectivitat.

A més del requeriment energètic, n'existeix un altre perquè tingui lloc l'absorció: l'spin total de la molècula s'ha de conservar i això significa que si partim d'un estat fonamental singlet S_0 (que és el més general) l'estat excitat ha de ser també un singlet. Com que, generalment, en l'estat fonamental els electrons estan aparellats en cada un dels orbitals –o sigui amb spin +1/2 i -1/2–, l'estat excitat resulta ser una mena de biradical amb dos electrons separats orbitalàriament, però d'spin diferent (S_1). Aquest tipus d'excitació electrònica és molt ràpida i té lloc sense moviment nuclear (principi de Franck-Condon), és a dir les distàncies internuclears no varien i l'estat excitat assolit es troba en unes energies vibracionals i rotacionals per sobre de les del nivell zero corresponent. La figura 4 representa una absorció normal en una molècula diatòmica, en la qual s'ha indicat també la ràpida relaxació al nivell vibracional més baix de l'estat S_1 i com la geometria molecular d'aquest estat és diferent a la de l'estat fonamental.

L'spin de l'electró excitat pot variar després de l'acte d'absorció i assolir aleshores la molècula, un nou estat excitat de multiplicitat tres (triplet, electrons separats en diferents orbitals, però d'spin paral·lel que es representa com T_1) d'energia més baixa que el corresponent S_1 . Normalment aquest estat triplet no es pot aconseguir per absorció directa des de l'estat fonamental (aniria en contra del principi de Franck-Condon), ni tampoc des dels estats excitats S_1 , S_2 ... Però en determinades molècules això és possible (presència d'orbitals amb electrons àmpliament deslocalitzats, d'àtoms pesants com Br, etc.). A la figura 5 es mostra una distribució electrònica d'una molècula fictícia en el seu estat fonamental S_0 , i a la part inferior els dos estats excitats possibles de menor energia: un

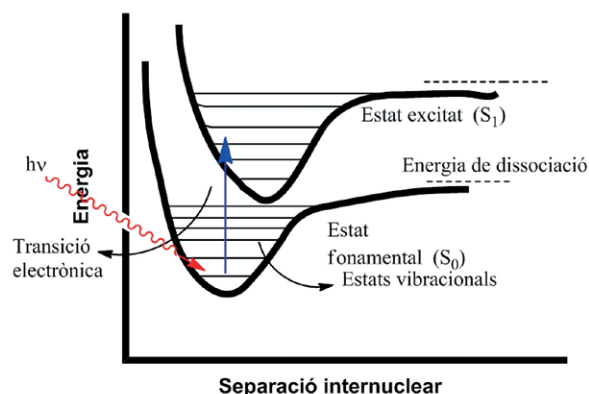


Figura 4. Representació esquemàtica de l'absorció d'un fotó (en vermell) per a una molècula diatòmica i la transició electrònica corresponent (en blau) segons el principi de Franck-Condon.

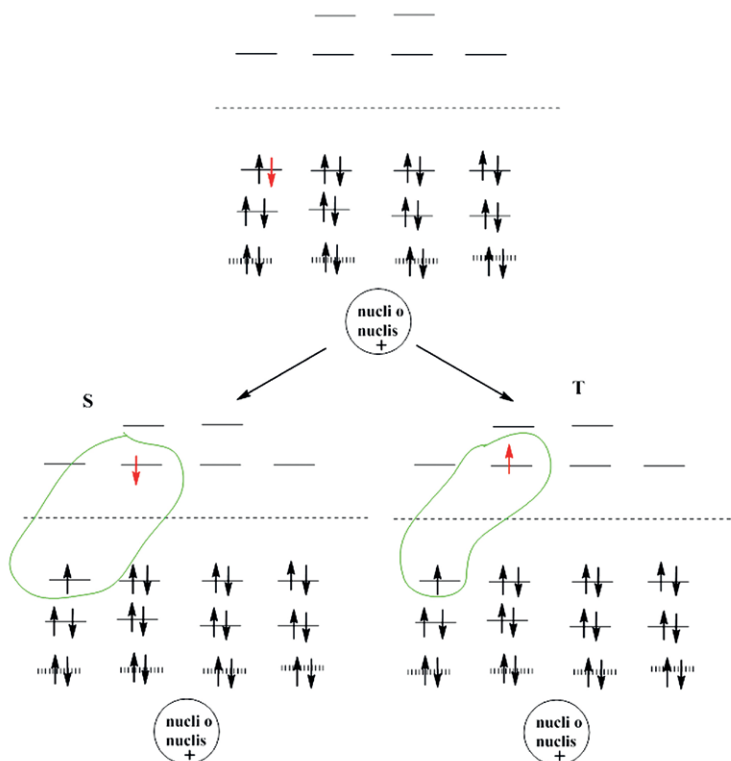


Figura 5. De dalt a baix: Configuració electrònica en capa tancada d'una molècula fictícia (estat fonamental S_0). Configuració electrònica després de l'absorció de llum: estat singlet (S_1) o estat triplet (T_1); queda un buit electrònic (o forat) en les capes inferiors.

mantenint un acoblament singlet dels spins dels electrons (S) i l'altre amb electrons desaparellats o estat triplet (T). A la figura 6 s'ha representat el procés d'excitació permès $S_0 \rightarrow S_1$, amb la diferència energètica entre S_1 i T_1 . El pas de l'estat T_1 al S_0 està prohibit per la regla de Hund, ja que representaria posar dos electrons d'espins desaparellats en un mateix orbital; el resultat és que el temps de vida de l'estat T_1 és molt més gran que el de l'estat S_1 . També s'hi representen les possibles desactivacions fotòniques (emissions de llum).

Emissió de llum. No tota desactivació d'un estat excitat dona lloc a una reacció o transformació química: existeixen processos fotofísics que competeixen amb la reacció química neta. L'emissió de llum n'és un d'aquests processos. Es poden distingir dos tipus fonamentals d'emissió: i) Els que involucren un canvi d'spin, per exemple, $S_2 \rightarrow S_1 + h\nu$, $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, o $T_2 \rightarrow T_1 + h\nu$; generalment, en solució només s'observa el procés $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ (fluorescència). ii) Els que tenen lloc amb canvi simultani d'spin, sent

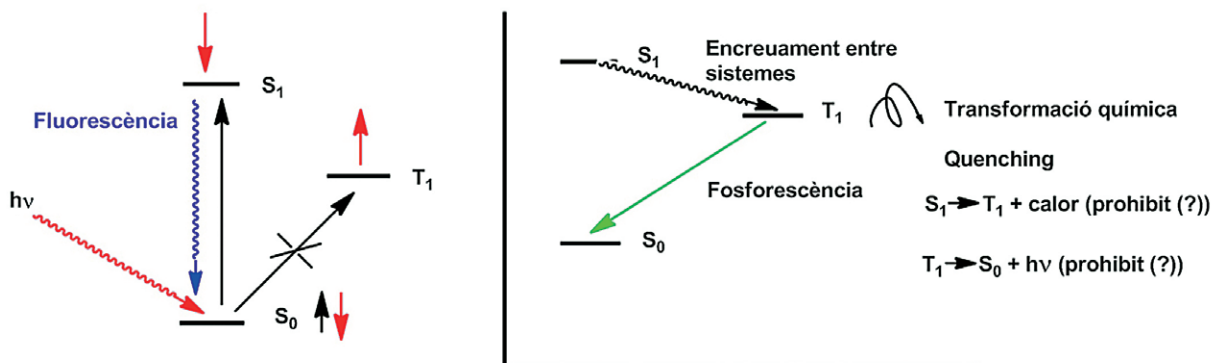


Figura 6. Esquerra: Esquema per a una absorció d'un fotó (vermell) fins l'estat S_1 , transició permesa (negre); l'emissió, permesa, des de S_1 a S_0 (blau) s'anomena fluorescència; la transició S_0 a T_1 no està permesa. Dreta: Desactivació interna de l'estat S_1 a T_1 , permesa depenent de l'estructura molecular; la desactivació de l'estat T_1 al S_0 , en principi no permesa, pot tenir lloc per col·lisió (*quenching*) entre altres molècules amb transferència electrònica, per via química o per emissió (fosforescència).

el més freqüent en solució el $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ (fosforescència).

L'eficiència d'un fotoprocés s'expressa usualment en termes de rendiment quàntic, Φ , que es defineix per la relació següent:

$$\Phi = \frac{\text{n. de molècules que comporten un procés}}{\text{n. de quanta absorbits pel sistema}}$$

La suma dels rendiments quàntics per a la fluorescència, F_f , i per a la fosforescència, F_p , és sempre invariablement menor que la unitat, fins i tot en processos en què no es detecta cap canvi químic. Això vol dir que existeixen també processos no radiants (obscur) de desactivació de les molècules excitades, per mitjà dels quals aquestes molècules tornen al seu estat fonamental. També és important recordar que les transicions amb canvi d'spin estan prohibides (en realitat poc probables) per la mecànica quàntica, és a dir les transicions $S_0 \rightarrow S_1$ (o $S_1 \rightarrow S_0$) són fàcils, però les $S_0 \rightarrow T_1$ (o $T_1 \rightarrow S_0$) són poc probables (fig. 5).

Els diagrames complets i complexos de Jablonsky donen una idea gràfica del camí energètic que pot seguir una molècula després d'haver absorbit un fotó (per exemple, de l'estat S_0 a un estat vibracionalment excitat de S_2). Aquí hem inclòs un diagrama simplificat (fig. 6) amb processos permesos i no permesos d'absorció des de l'estat fonamental S_0 (fletxes de traç continu negres), radiants (fletxes blava i verda) i no radiants (fletxes ondulades); els canvis químics es representen per una fletxa de traç més fort recarregada cap a fora del diagrama tot indicant que la molècula es transforma reordenant els seus enllaços o es fractura.

Aquests camins de davallada energètica es poden resumir en els següents apartats:

Relaxació vibracional fins al nivell vibracional més baix de l'estat S_2 (és a dir fins a $v_2=0$); aquest procés és enormement ràpid, de l'ordre de 10^{-18} a 10^{-12} seg.

Conversió interna d' S_2 a S_1 , procés no radiant i molt ràpid en sistemes condensats, de l'ordre de 10^{-12} seg. Per això és difícil observar fluorescència d' S_2 a S_0 o d' S_2 a S_1 . En canvi, sí que es detecta (i és molt important analíticament) la fluorescència d' S_1 a S_0 .

S'arriba així a l'estat S_1 en el seu nivell vibracional més baix ($v_1=0$); la molècula es pren un respir

i pot efectuar quatre accions:

- Emetre energia radiant, fluorescència, i passar d' S_1 a $S_0 + h\nu$.

- Desactivar-se tèrmicament per xocs moleculars amb l'entorn (dissolvents, parets del recipient, etc.).

- Creuament entre sistemes, és a dir que es provoqui un canvi tèrmic d'spin a un estat energètic triplet d'energia menor, $S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$.

- Un canvi químic des de S_1 o des de T_1 convertint l'energia radiant absorbida en energia química (nous enllaços, nova geometria, noves molècules més energètiques, etc.). Per a moltes molècules orgàniques els rendiments quàntics de fluorescència són petits, tot i que la vida mitjana de S_1 enfront de l'emissió és de l'ordre de 10^{-8} a 10^{-6} seg. La conversió interna (relaxació tèrmica) d' S_1 a S_0 és més lenta, de l'ordre de 10^{-4} seg, degut generalment de l'elevada separació energètica entre els estats S_1 i S_0 : d'aquí que es postuli el creuament entre sistemes o pas d' S_1 a T_1 , especialment en determinades molècules (amb molts electrons deslocalitzats, presència d'àtoms amb electrons no enllaçats com l'oxigen o d'àtoms pesants com el brom, etc.), a pesar d'estar "prohibit" per la inversió de l'spin. Com que la desactivació de l'estat T_1 , radiant –fosforescència– o tèrmica no radiant, fins a l'estat fonamental S_0 també està "prohibida", la vida mitjana d'aquest estat és de l'ordre de 10^{-3} fins a 10^3 segons i per tant des d'aquest estat és molt més probable un canvi químic.

Però, que una molècula arribi a aquest estat és difícil ja que la transició d'absorció permesa (més probable) és la d' S_0 a S_1 , i com hem dit el pas d' S_1 a T_1 és prohibit per a la majoria de molècules orgàniques. L'activació d'una molècula a l'estat T_1 es pot efectuar, però, per mitjà d'una transferència d'energia electrònica, procés anomenat fotosensibilització. Aquest procés consisteix en el fet que una molècula (fotosensibilitzador), com les descrites més amunt, apta per possibilitar un creuament intersistemes, un cop arriba a l'estat T_1 (sens.) pugui transferir per col·lisió o per mecanismes quàntics (*quenching*) energia electrònica a una segona molècula amb un estat T_1 (*quen.*) d'energia més baixa, anomenada *quencher*:

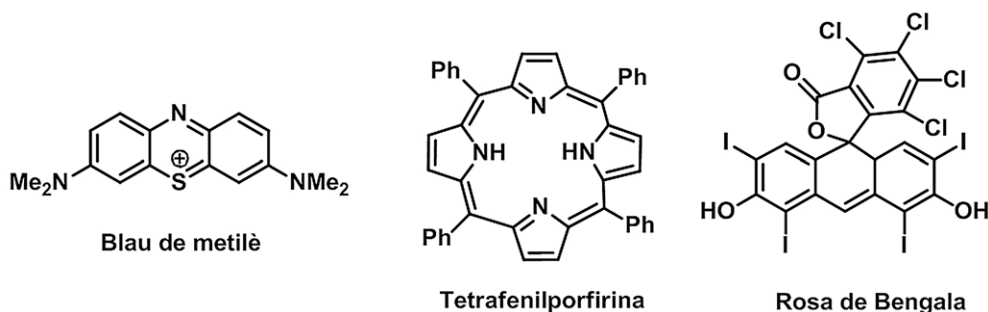
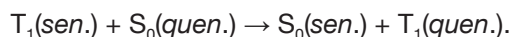


Figura 7. Estructures moleculars d'alguns fotosensibilitzadors.

Molècules com el Rosa de Bengala o les clorofil·les, dissolvents com l'acetonitril o el benzè, etc., són bons fotosensibilitzadors. A la figura 7 es representen les estructures químiques d'algunes d'aquestes molècules.

Làmpades

Per treballar en processos fotoquímics és necessari tenir fonts de llum fàcilment disponibles i manejables. El Sol és disponible, però a la Terra ens arriba un espectre poc energètic de llum per unitat de superfície com per provocar grans canvis químics; tot i així les plantes utilitzen la llum solar per a la fotosíntesi, i la transformació del diòxid d'oxigen (O_2) en ozó (O_3), gràcies a la qual la vida orgànica es protegeix de la radiació ultraviolada, té lloc per l'acció de la llum solar en l'estratosfera. El foc dona llum, però és més important com a font tèrmica. L'invent de les làmpades incandescentes va proporcionar la possibilitat de l'ús de la llum en transformacions químiques de laboratori i industrials. A continuació farem un ràpid repàs dels tipus de làmpades utilitzades.

La primera font àmpliament acceptada per emetre una llum d'espectre similar a la que ens arriba des del Sol, i de fàcil industrialització, va ser la bombeta d'Edison, tub o ampolla de vidre en què s'havia efectuat el buit, amb filament de carbó incandescent per al pas d'electricitat. Les actuals amb filament de wolfram i gas inert –argó, criptó– emeten llum visible entre 400 i 700 nm, és a dir entre el blau i el vermell de l'arc de Sant Martí, i amb una capacitat energètica capaç de trencar enllaços Cl-Cl, Br-Br ($40-70 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Les làmpades de mercuri són les més utilitzades per grans il·luminacions i pel treball fotoquímic. Consisteixen en un tub de quars amb petites quantitats de mercuri dins del qual per mitjà d'una descàrrega elèctrica el vapor de Hg excitat emet radiació visible i ultraviolada. Segons la pressió d'aquest vapor de mercuri es classifiquen en làmpades de baixa pressió (radiació molt centrada en λ de 250 nm), mitja pressió (radiacions entre 210 i 700 nm) i alta pressió (radiacions entre 210 i 1.000 nm). Quant més pressió de vapor de mercuri més calor emet la làmpada. En el treball de síntesi a escala de laboratori s'usen generalment les làmpades de mitja pressió. Entre la làmpada i la mescla de reacció es poden interposar filtres òptics que col·limin en certa manera la llum adequada: un filtre de *pyrex* talla la radiació per sota de 250 nm, un filtre de *vykor* la talla per sota els 300 nm; també es poden usar filtres obtinguts amb solucions adients de sals minerals.

Les làmpades de vapor de sodi també tenen la seva aplicació en il·luminació i en la mesura de les activitats de rotació òptica de les molècules enantiòmeres. La llum de vapor de sodi és molt monocromàtica (ratlla groga a 589,3 nm) i permet mesures molt precises de la rotació d'aquesta llum polaritzada (que vibra en un únic pla en la direcció de propagació).

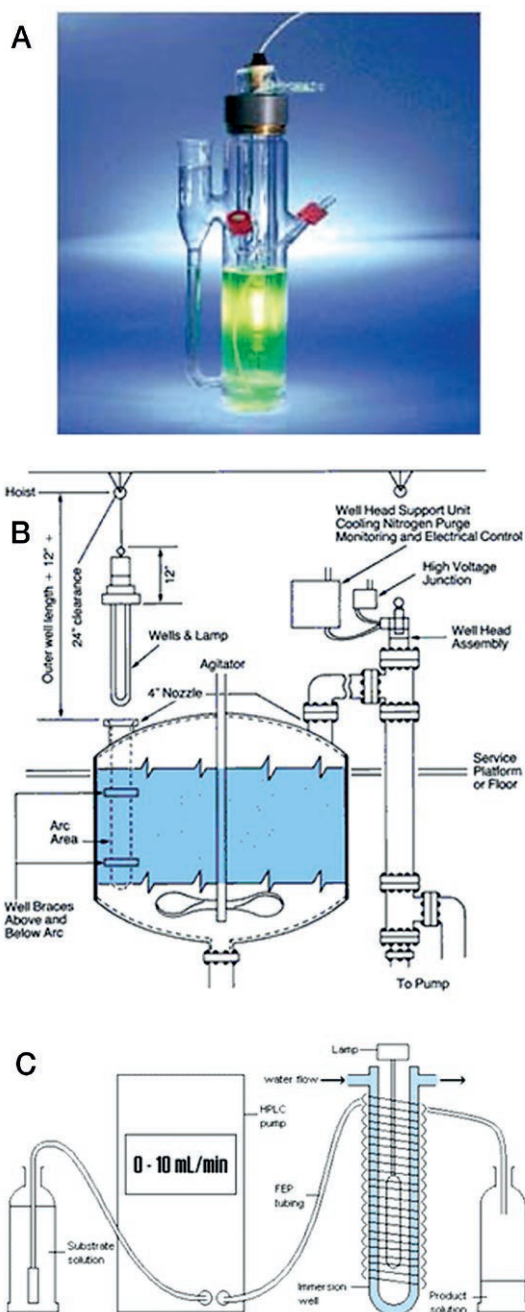


Figura 8. Representació d'alguns fotoreactors. A, reactor de laboratori; B, reactor industrial; C, reactor de flux (Fotos obtingudes de Wikipedia).

Quan es vol treballar amb llum molt col·limada i coherent s'utilitzen làsers (acrònim de **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation). Molts aparells fotoquímics de laboratori treballen amb làsers, igual que aquesta llum ha tingut innumbrables aplicacions industrials (CD's, telecomunicacions, topografia, impressores, indústria, medicina, etc.).

Les actuals làmpades LED (acrònim de **L**ight-**E**mitting **D**iode) emeten una llum freda, necessiten molt poca potència elèctrica per funcionar i

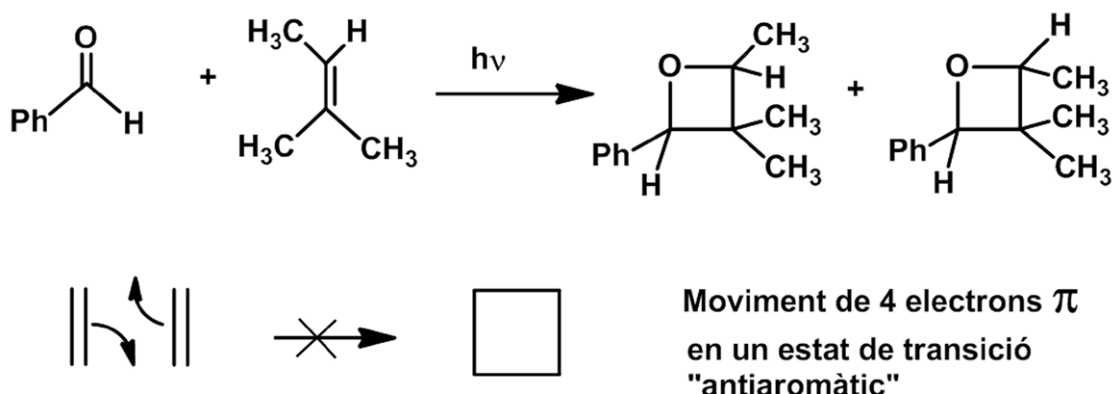


Figura 9. Dalt: esquema d'una reacció fotoquímica de Paternò-Büchi. Baix: Les cicloaddicions [2+2] estan prohibides tèrmicament (regles de Woodward-Hoffmann).

tenen múltiples aplicacions diàries, però no són gaire aptes pel treball fotoquímic encara que ja comencen a haver-hi reactors basats en aquests díodes.

A la figura 8 es mostren diferents tipus de muntatges específics pel treball fotoquímic de síntesi química a escala de laboratori i a escala industrial.

Alguns exemples de reaccions fotoquímiques

Per completar aquesta introducció a la fotoquímica exposarem, de manera resumida, alguns exemples de reaccions fotoquímiques. Farem èmfasi en reaccions relacionades amb la biologia però també en algunes reaccions de tipus industrial.

Reaccions amb llum solar

Una de les primeres reaccions fotoquímiques observades va ser la necessitat de la llum solar perquè tingués lloc el creixement de les plantes, és el que s'anomena fotosíntesi, i aquí en farem, més endavant, un lleuger esment.

Però va ser E. Paternò qui va descriure i estudiar una de les primeres reaccions fotoquímiques moleculars: en irradiar amb llum solar una mescla de trimetiletilè i benzaldehid es formava un cicloadducte (Paternò *et al.*, 1909). Aquesta reacció va ser reestudiada i generalitzada més tard per Büchi que va identificar, sense ambigüitat, el producte de reacció com el 2-metil-3,3-dimetil-4-feniloxetà, i es coneix avui dia com Reacció de Paternò-Büchi (Büchi *et al.*, 1964) (fig. 9). Com veurem més endavant,

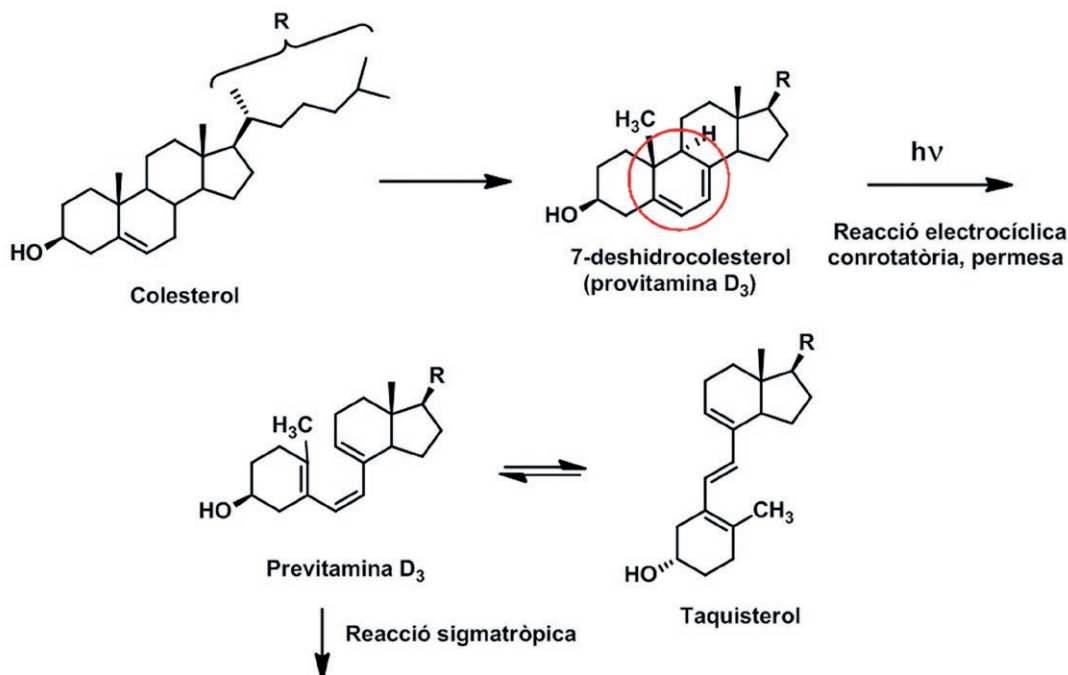


Figura 10. Part fotoquímica de la biosíntesi de la vitamina D.

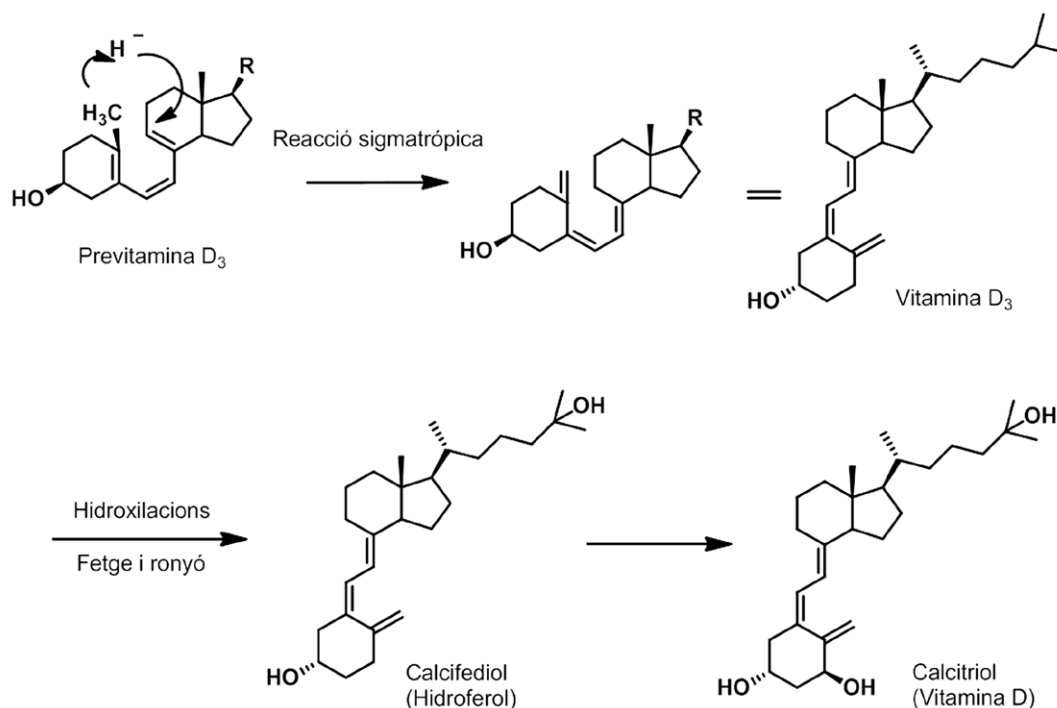
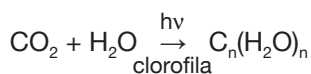


Figura 11. Part fosca de la biosíntesi de la vitamina D.

vant, aquest tipus de cicloadductes [2+2] generalment només es poden formar via fotoquímica.

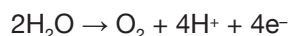
De tots és conegut que el cos humà necessita vitamina D per a la construcció i manteniment de l'esquelet ossi, regulant els nivells de calci i fosfats. Aquesta molècula té el seu origen bioquímic en el colesterol que es transforma primer en 7-desidrocolesterol (previtamina D₃) per mitjà de l'acció catalítica d'un enzim. La llum solar, que incideix sobre la pell, provoca una reordenació d'enllaços químics en aquesta provitamina (concretament una obertura electrocíclica conrotatòria de l'anell B, permesa només fotoquímicament) i la transforma en la previtamina D₃, que al seu torn per mitjà d'una reacció sigmatròpica [1,7] espontània passa a la vitamina D₃. El fetge (el gran laboratori químic per excel·lència) i el ronyó transformen finalment la vitamina D₃ en vitamina D tot introduint els dos grups hidroxils suplementaris en posicions 1 i 25 de l'anell inicial de colesterol. Les figures 10 i 11 resumeixen amb fórmules químiques aquesta biosíntesi.

Com dèiem abans, la llum solar és necessària perquè les plantes verdes realitzen el procés fotosintètic de transformació del diòxid de carboni (CO₂) i l'aigua (H₂O) en hidrats de carboni. Químicament aquest procés és molt complex i de mode general es redueix en l'expressió d'una reacció química catalitzada per un pigment, la clorofil·la, reacció que té lloc en els cloroplasts de les fulles verdes:



per exemple glucosa (C₆H₁₂O₆).

La complexitat ve donada perquè hi ha una seqüència de reaccions, ben definides i separades en l'espai. Per una banda s'identifica un procés d'oxidació de l'aigua que, per mitjà d'una acció catalitzada per un enzim que conté metalls com el zinc i el vanadi, es converteix en dioxigen, 4 protons i 4 electrons:



La naturalesa, amb una acció crucial de separació física de les càrregues positives i negatives inherents d'aquestes partícules (que no s'ha estat encara capaç de ser reproduïda en els laboratoris), els protons flueixen cap un cantó mentre els electrons entren en els denominats fotosistema II i fotosistema I. És en aquests fotosistemes on els electrons omplen els buits deixats pels electrons que són promoguts energèticament per mitjà dels fotons solars que incideixen sobre les clorofil·les a (absorció a 680 nm) i b (absorció a 700 nm), respectivament ubicades en els fotosistemes II i I. Després d'un llarg recorregut de caiguda energètica en cascada els electrons troben un sistema enzimàtic (entre ells ferredoxina i protons) capaç de reduir el NADP en NADPH i a la vegada sintetitzar ATP: aquests components entren en el cicle de Calvin i el CO₂ és reduït i incorporat a hidrats de carboni preexistents (com la ribulosa). En el fons és com si els electrons i els protons de l'aigua es tornessin a trobar en forma de l'aníon hidrur (H⁻) present virtualment (o emmascarat) en el NADPH.

La mimetització d'aquest procés biològic és un repte encara avui dia molt difícil, especi-

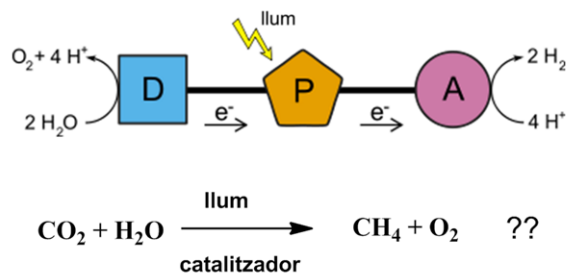


Figura 12. A dalt: Esquema d'un possible acoblament dador (D)-acceptor (A) d'electrons, tot mimetitzant la fototransformació de l'aigua en oxigen i hidrogen. A baix: Esquema d'una futura fototransformació catalítica del CO_2 en el vector energètic CH_4 (metà o gas natural).

aliment en el que consisteix en la separació de càrregues. Existeixen diferents aproximacions de recerca en aquest camp, la major part de les quals es basen en realitzar acoblaments de sistemes esquematitzats a la figura 12. Un procés ambientalment amigable, encara no descobert, es reproduceix en aquesta figura 12 consistent en la transformació fotoquímica del CO_2 i aigua, en presència de catalitzadors adequats, en metà que podria tornar a ser emprat com a combustible energètic.

Reaccions amb llum visible pròxima al violeta i amb llum ultraviolada

La llum visible pròxima al violeta (500-400 nm) promou electrons a estats S_1 de moltes molècules i les excita amb suficient energia com per permetre el trencament homolític d'enllaços com Cl-Cl, O-O, Cl-N, i fins i tot el carboni-nitrogen en situacions com C-N=N-C. Es formen d'aquesta manera entitats químiques amb un electró no enllaçant (radicals) que donen lloc a reaccions radicalàries en cadena. Aquesta és la base de la fotohalogenació d'hidrocarburs o la polimerització de monòmers.

Un exemple clàssic de fotohalogenació és l'obtenció a escala industrial (més de 100.000 Tm/any) de clorur de benzil a partir de clor i toluè. Les reaccions químiques que tenen lloc es mostren a la figura 13.

La fotonitrosilació té lloc en el procediment Toray per a l'obtenció industrial de la ϵ -caprolactama, monòmer usat en l'elaboració del nylon-6. La figura 14 es mostra un esquema d'aquesta important elaboració.

La fotopolimerització del metacrilat de metil, en presència de 2,2'-azo-bis-isobutironitril que descompon en ser irradiat amb llum ultraviolada

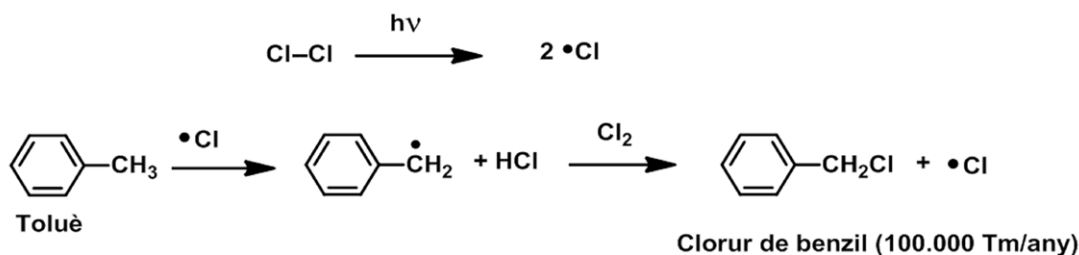
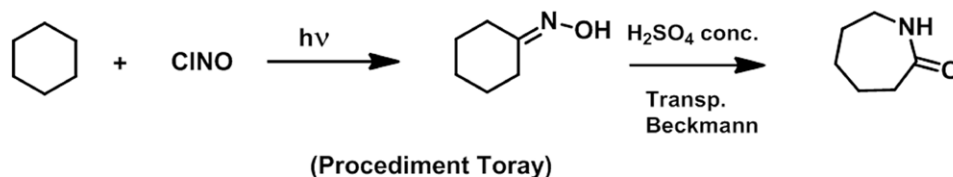


Figura 13. Fotocloració del toluè.



Mecanisme de reacció:

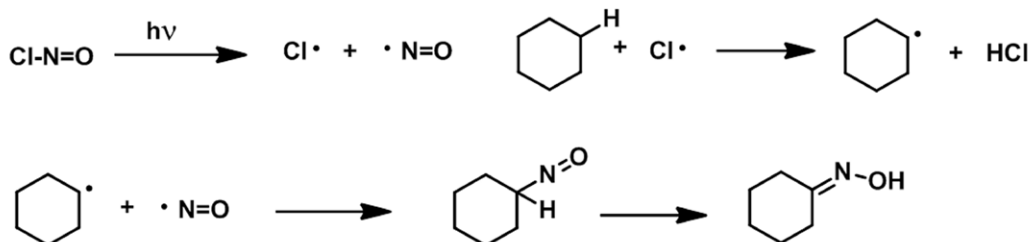


Figura 14. Fotonitrosilació del ciclohexà i la transformació del producte de reacció en ϵ -caprolactama.

Compòsits dentals 	Monòmers	Metacrilats de glicidil-bisfenol A Uretans de dimetacrilat
	Iniciadors	Camforquinona Difenilpropandiona Lucirin
	Amines	Acrilat de 1-(etil-2-dimetilamina)

Figura 15. Alguns monòmers usats en la preparació de compòsits dentals via fotopolimerització.

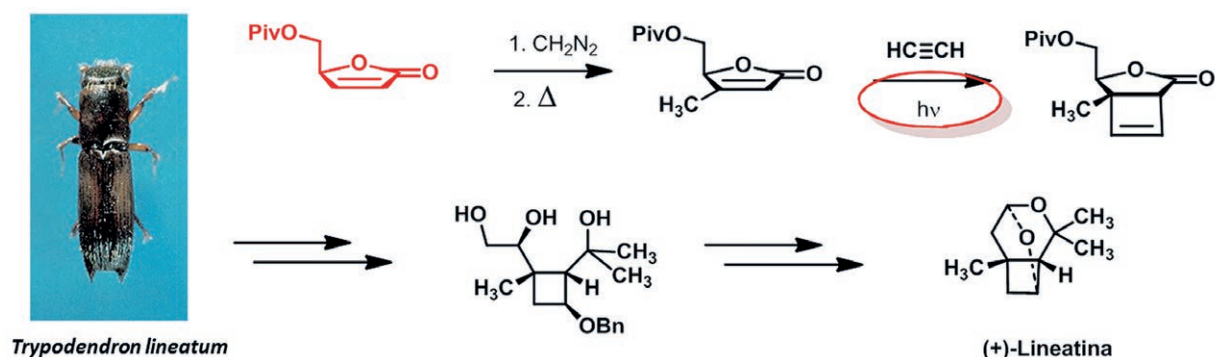


Figura 16. Esquema sintètic emprat per a la síntesi de la feromona (+)-Lineatina.

en N_2 i el radical isobutironitril, és també paradigmàtica de l'ús de la llum en processos industrials. Aquest tipus de fotopolimerització és també emprada en la sanitat odontològica per implantar compòsits dentals a base de monòmers com els metacrilats de glicidil-bisfenol A o uretans de dimetacrilat en presència d'iniciadors actius en ser irradiats *in situ* (vegeu fig. 15).

Una reacció fotoquímica clàssica promoguda per la llum ultraviolada és la cicloadició [2+2] de dobles enllaços (o dobles amb triples) carboni-carboni. Aquesta cicloadició està prohibida tèrmicament per la regla de conservació de la simetria d'orbitals (a diferència de la cicloadició [4+2] –reacció de Diels-Alder– que està perfectament permesa), però si una de les molècules absorbeix llum i es promou a un estat excitat, la cicloadició [2+2] és energèticament possible. Aquesta metodologia permet la preparació de compostos amb estructura ciclobutànica (Alibés *et al.*, 1993; Alibés *et al.*, 1996; Alibés *et al.*, 2003). Un exemple notori és la síntesi de la feromona (+)-lineatina emesa per la femella de l'escarabat *Trypodendron lineatum*, Olivier. Aquest insecte és una plaga important dels boscos de coníferes de l'hemisferi nord. L'esquema d'aquesta síntesi asimètrica es descriu breuament a la figura 16; consta de 14 passos, amb un rendiment total del 14%, i el pas crucial consisteix en una fotocicloadició de la butenolida homoquiral indicada en vermell (obtinguda fàcilment a partir de (S)-5-hidroximetil-

2(5*H*)-furanona, comercialment assequible) amb acetilè –o eventualment amb 1,2-diclorete (Alibés *et al.*, 2004; Racamonde *et al.*, 2008). A la figura hi consta només la cicloadició amb acetilè.

Aquestes cicloadicions [2+2] són també responsables de la fotodegeneració de l'ADN o de l'ARN per unió de les fibres de la doble cadena de l'hèlix a través de la formació de ciclobutans entre les bases pirimidíniques, per exemple, timina amb timina, com es veu a la figura 17. Aquests dímers interfereixen en la transcripció de l'ADN i poden generar carcinomes (Goodsell, 2001).

Com és conegut, els dobles enllaços $C=C$, o $N=N$ poden existir en dues configuracions estereomiquímiques diferents: les denominades configuracions *cis* o *trans*, que no poden interconvertir-se atesa la impossibilitat de rotació en aquests enllaços. A la figura 18 es representa aquest tipus d'estereoquímica per diferents molècules orgàniques senzilles. Les configuracions *trans* són, en general, termodinàmicament més estables que les *cis* (aquestes tenen més compressió estèrica). El pas d'una configuració a l'altra es pot efectuar subministrant energia tèrmica o fotoquímica: el diagrama de la figura 18 representa el camí energètic en la conversió *cis-trans* de l'estilbè: l'acció fotoquímica és més factible que la tèrmica, ja que s'injecta amb llum ultraviolada l'energia precisa en la molècula. Quan hi ha dobles enllaços conjugats en la molècula els dos procediments són, en principi, assequibles: això és justament la

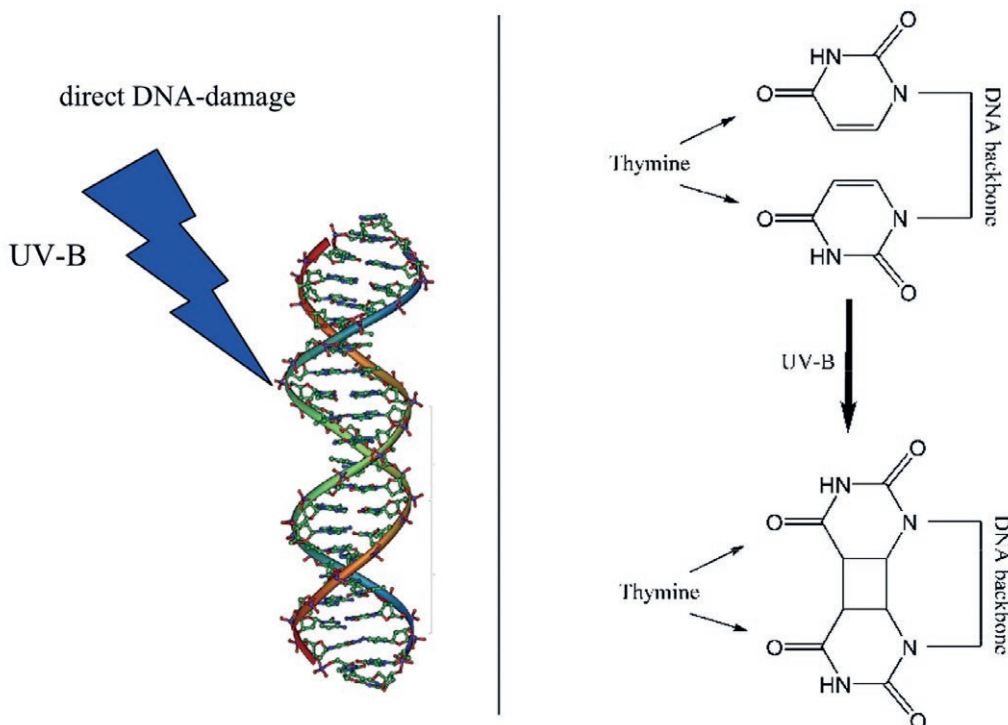


Figura 17. Fotodegeneració de l'ADN per fotocicloaddició [2+2] entre bases pirimidíniques. (Esquema obtingut de Wikipedia).

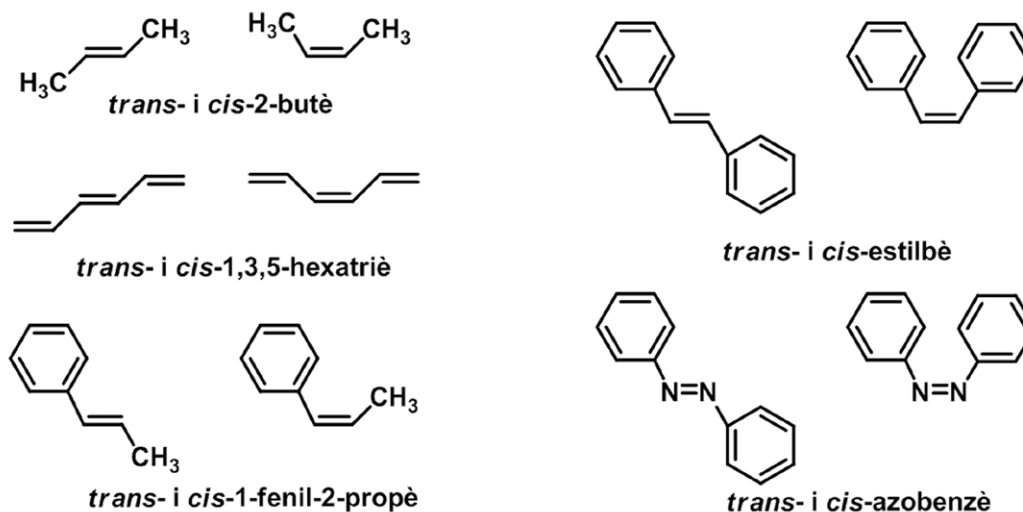


Figura 18. Alguns exemples d'estereoisòmers *cis-trans*.

base molecular de la visió. Aquest tema és tractat abundantment en aquest número de *L'Atzavara* des del punt de vista evolutiu (Serra, 2017). Aquí explicarem succintament el fonament fotoquímic.

La majoria dels sistemes de visió biològica se sustenten en la fotoisomerització de l'11-*cis*-retinal, acoblat per mitjà d'una base de Schiff a una resta de lisina de la proteïna rodopsina present a la retina de l'ull, a 11-*trans*-retinal. En aquest procés, al ser l'11-*trans*-retinal termodinàmicament més estable que l'estereoisòmer *cis*, es desprèn energia que és captada per un neurotransmissor

que envia un senyal elèctric al cervell. El retorn a l'antena receptora de llum, és a dir la conversió del *trans*-retinal a *cis*-retinal és tèrmic i involucra ATP. L'11-*trans*-retinal, prové al seu torn del *trans*-retinol, un dels components més importants de la vitamina A. En la figura 20 es representa un esquema de tot aquest procés.

La isomerització *cis-trans* és energèticament més factible en els dobles enllaços N=N, per exemple en molècules com l'azobenzè (vegeu fig. 19): el pas de l'estereoisòmer *trans* al *cis* es pot realitzar amb llum ultraviolada, mentre que el

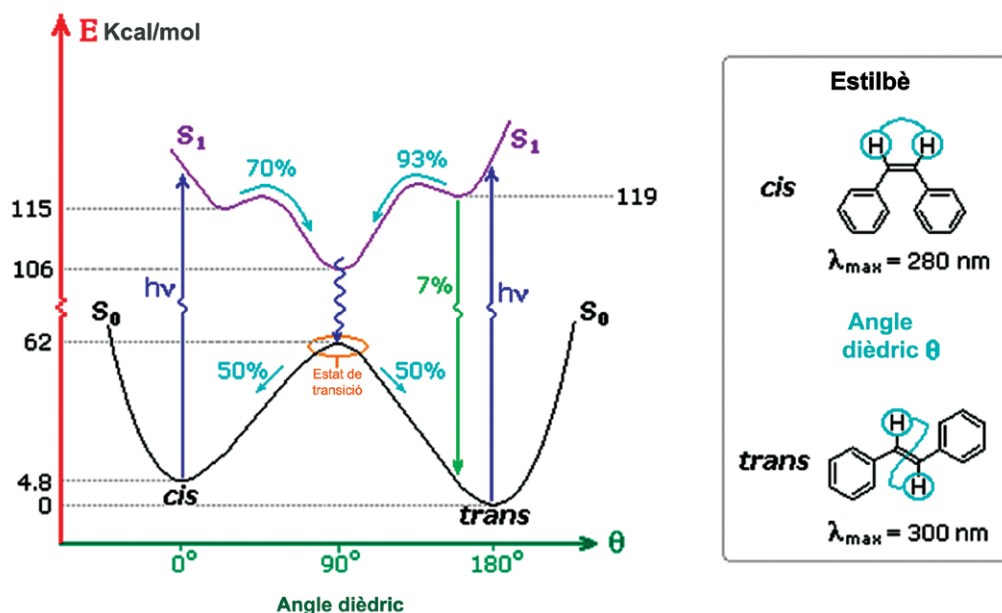


Figura 19. Diagrama de la fotoisomerització *cis-trans* de l'estilbè. (Esquema obtingut de Wikipedia).

retorn del estereoisòmer *cis* al *trans* és factible amb llum visible o amb calor. Aquest equilibri es pot modular a voluntat i s'han trobat substàncies amb el grup azo que poden actuar com portes moleculars: acoblades a parets cel·lulars i amb la irradiació pertinent poden permetre o inhibir l'entrada a la cèl·lula de molècules o ions que actuen com senyals químics. A la figura 21 es representen dues d'aquestes substàncies que han estat investigades en els laboratoris de Química Orgànica de la UAB, i que necessiten per la seva fotoi-

somerització només llum infraroja pròxima (NIR) de 750-1.000 nm.

En els receptors ionotòpics de glutamat, l'agonista és l'aminoàcid àcid glutàmic: quan aquest aminoàcid reconeix el receptor s'obre la porta per facilitar el pas selectiu d'ions (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ...). Les molècules sintetitzades *ex novo* pels autors d'aquest treball són modificacions estructurals de l'àcid glutàmic (en verd en el dibuix) que s'ancoren al receptor per mitjà del bloc maleimida (en vermell): l'acció fotoquímica bifotònica de

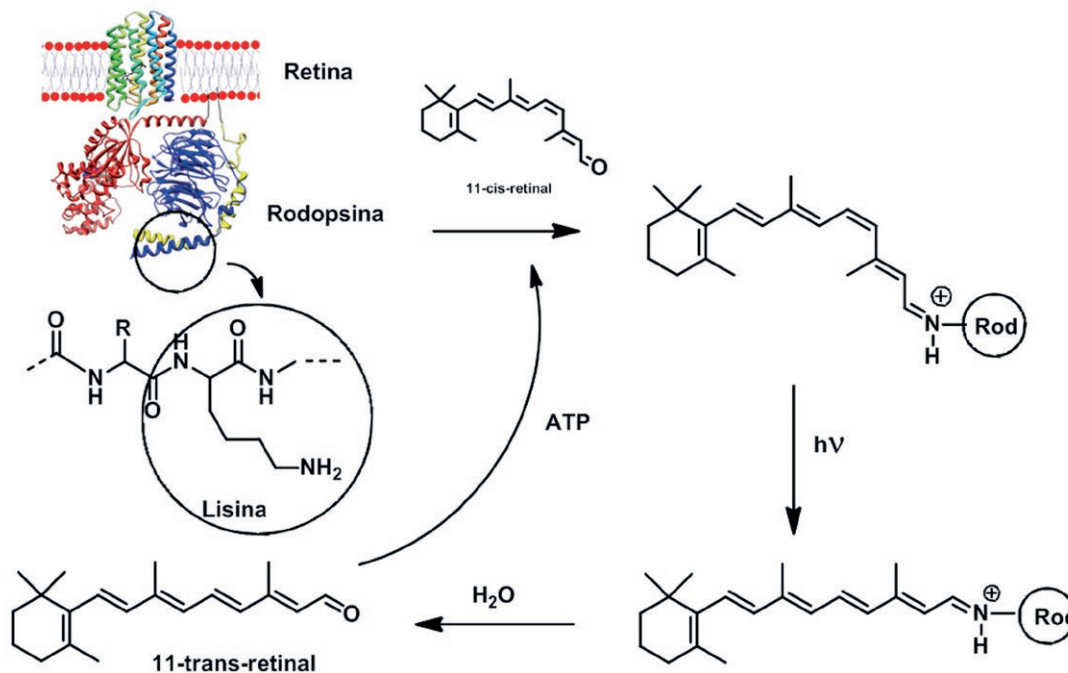


Figura 20. Fonament molecular de la visió: fotoisomerització de l'11-*cis*-retinal (unit a la rodopsina) a 11-*trans*-retinal.

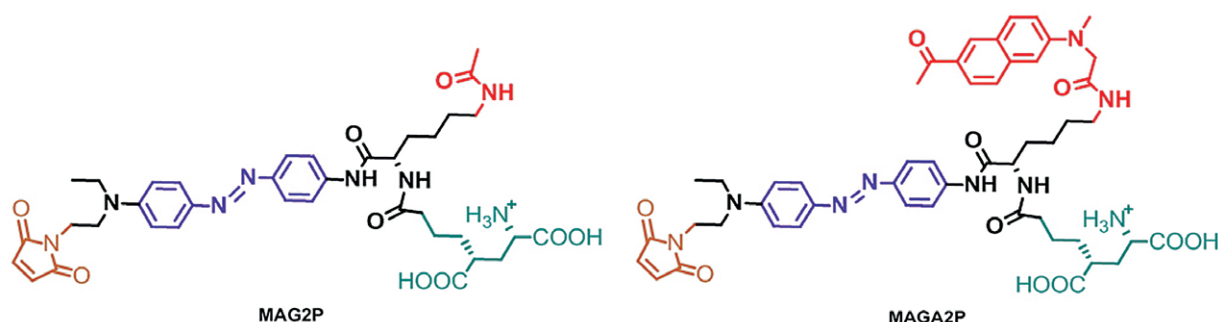


Figura 21. Dues molècules derivades de l'azobenzè usades per a la fotoactivació de portes moleculars en neuromembranes cel·lulars.

la llum NIR modula la molècula i permet que en configuració *cis* el glutamat actuï sobre el receptor, mentre que en la configuració *trans* això no és possible (Izquierdo-Serra *et al.*, 2014).

Perspectives fotoquímiques

Aquest treball representa una petita part de les possibilitats de la fotoquímica i de la fotònica en general. Tractar a fons temes com una interpretació més acurada de la fotoquímica, l'ús dels làsers, la captació de l'energia solar (plafons fotovoltaics, piles solars, etc), impressores 3D, transmissió òptica de senyals, etc., necessitaria un espai considerable que cau fora de l'extensió i la missió d'aquest treball. Però sí que m'agradaria que fos per al lector un esperó per iniciar-se en la recerca i/o el treball fotoquímic.

Bibliografia

- Alibés, R., Bourdelande, J.L., Font, J. (1993). Highly efficient approach to (+)-grandisol via a diastereoselective [2+2] photocycloaddition to 2(5H)-furanones. *Tetrahedron Letters*, 34: 7455-7458.
doi: [10.1016/S0040-4039\(00\)60151X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60151X)
- Alibés, R., Bourdelande, J.L., Font, J., Gregori A., Parella, T. (1996). [2+2] Photocycloaddition of homochiral 2(5H)-furanones to alkenes. First step for an efficient synthesis of (+)- and (-)-Grandisol. *Tetrahedron*, 52: 1267-1278.
doi: [10.1016/0040-4020\(95\)00957-4](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00957-4)
- Alibés, R., Bourdelande, J.L., Font, J., Parella T. (1996). Highly efficient and diastereoselective approaches to (+)- and (-)-Grandisol. *Tetrahedron*, 52: 1279-1292.
doi: [10.1016/0040-4020\(95\)00958-2](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00958-2)
- Alibés, R., de March, P., Figueredo, M., Font, J., Fu, X., Racamonde M., Alvarez-Larena, A., Piniella, J.F. (2003). Photochemical [2+2] cycloaddition of acetylene to chiral 2(5H)-furanones. *Journal of Organic Chemistry*, 68: 1283-1289.
doi: [10.1021/jo0264731](https://doi.org/10.1021/jo0264731)
- Alibés, R., de March, P., Figueredo, M., Font, J., Racamonde M., Parella, T. (2004). Highly efficient and diastereoselective synthesis of (+)-Lineatin. *Organic Letters*, 6: 1449-1452.
doi: [10.1021/ol0497032](https://doi.org/10.1021/ol0497032)
- Büchi, Charles G.I., Lipinsky, E.S. (1954). Light catalyzed organic reactions I. The reaction of carbonyl compounds with 2-methyl-2-butene in the presence of UV-light. *Journal of the American Chemical Society*, 76: 4327-4331.
doi: [10.1021/ja01646a024](https://doi.org/10.1021/ja01646a024)
- Goodsell, D.S. (2001). The molecular perspective: Ultraviolet and pyrimidine dimers. *The Oncologist*, 6: 298-299.
doi: [10.1634/theoncologist.6-3-98](https://doi.org/10.1634/theoncologist.6-3-98)
- Izquierdo-Serra, M., Gascon-Moya, M., Hirtz, J.J., Pittolo, S., Poskanzer, K.E., Ferrer, E., Alibés, R., Busqué, F., Yuste, R., Hernando, J., Gorostiza, P. (2014). Two-photon neuronal and astrocytic stimulation with azobenzene-based photoswitches. *Journal of the American Chemical Society*, 136: 8693-8701.
doi: [10.1021/ja5026326](https://doi.org/10.1021/ja5026326)
- Paternò, E. i Chieffi, G. (1909). *Gazzeta Chimica Italiana*, 39: 341.
- Racamonde, M., Alibés, R., Figueredo, M., Font, J., de March, P. (2008). Photochemical cycloaddition of mono-, 1,1- and 1,2-disubstituted olefins to a chiral 2(5H)-furanone. Diastereoselective synthesis of (+)-Lineatin. *Journal of Organic Chemistry*, 73: 5944-5952.
doi: [10.1021/jo800970u](https://doi.org/10.1021/jo800970u)
- Serra, L. 2017. La llum, els ulls i l'evolució. *L'Atzavara*, 27: 65-76.